

COMPORTAMENTO DO FÓSFORO EM ESCÓRIA SINTÉTICA SIMILAR À DE PELOTAS RD¹

*Edelink Efrain Tinoco Falero²
Jose Carlos D'Abreu³
Mauricio Marcos Otaviano⁴*

Resumo

As pelotas de minério de ferro têm suas propriedades fortemente dependentes da natureza das fases escorificadas formadas durante o processo de pelotização. Neste trabalho são apresentados os resultados de uma das etapas do projeto Samarco/PUC-Rio, envolvendo a possibilidade de utilização de minérios de ferro portadores de fósforo na produção de pelotas para redução direta. Com este objetivo, foram geradas amostras de escória sintética com mesma composição que as de pelotas RD comerciais, as quais foram submetidas a condições operacionais análogas as do processo industrial de pelotização. Primeiramente as pelotas foram tratadas em forno piloto *pot-grate* e, posteriormente, usando forno de mufla laboratorial, submetidas a etapas de resfriamento com velocidades distintas. Foi possível constatar, entre os resultados obtidos, que velocidades mais altas de resfriamento, aplicadas após a etapa final dos ciclos térmicos, produziam escórias estruturalmente amorfas. Finalmente, utilizando teste especificamente desenvolvido para a análise seletiva de fósforo em fases oxídicas escorificadas, foi também possível acompanhar a evolução do teor de fósforo migrado dos óxidos de ferro.

Palavras-chave: Pelotas; Redução direta; Minérios de ferro.

BEHAVIOR OF PHOSPHOROUS IN SYNTHETIC SLAG, SIMILAR IN COMPOSITION TO THE DR PELLETS SLAG

Abstract

Iron ore pellets have their properties strongly dependent on the nature of the phases present in the slags formed during pelletization. In this paper results of a research program between Samarco and PUC-Rio, involving the utilization of phosphorous bearing iron ores in the production of Direct Reduction pellets, is presented. Aiming at this, samples of synthetic slag produced with same composition of the slag phase of a commercial DR pellet, were submitted to operational conditions similar to that of the industrial pelletizing process, performed in a pot-grate reactor and in a laboratory furnace. The obtained slags samples were cooled at different rates, permitting to observe that at high cooling rates the slags obtained were amorphous. Finally, using a specifically test developed for a selective analysis of phosphorous in oxide phases, was possible to study the phosphorous migration form the iron oxides structures.

Key words: Pellets; Direct reduction; Pelletizing; Phosphorous.

¹ *Contribuição técnica ao 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 1 a 4 de setembro de 2014, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Eng Metalúrgico, MSc, Estudante de Doutorado, Grupo de Siderurgia, PUC-Rio, RJ, Brasil.*

³ *Eng Metalúrgico, DSc, Professor Emérito, Coordenador do Grupo de Siderurgia, PUC-Rio, RJ, Brasil.*

⁴ *Eng Metalúrgico, DSc, Gerência Geral de Marketing, Samarco Mineração AS, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

O minério de ferro, um dos bens minerais mais importantes para o país, vem mostrando um crescente aumento de importância no comércio internacional. Devido à necessidade de se aumentar as ofertas deste bem mineral, estudos estão sendo direcionados para tornar economicamente viável a exploração de depósitos minerais que apresentem concentrações de impurezas em níveis ainda penalizados pelo mercado.⁽¹⁻⁵⁾ Como consequência, além da necessidade de estudos de caracterização e beneficiamento dos minérios de ferro para se obter uma maior compreensão sobre a ocorrência e eliminação desses contaminantes, pesquisas aplicadas, envolvendo a utilização dos aglomerados “contaminados” (pelotas, sínteres e briquetes) nos processos siderúrgicos que utilizam esses insumos, também têm sido considerados.⁽³⁾

O presente trabalho é parte de um programa do Grupo de Siderurgia da PUC-Rio com a Samarco Mineração S/A, englobando a última visão mencionada, com o objetivo central de dar suporte a projetos aplicados que viabilizem o uso de aglomerados (pelotas, sínteres e briquetes) produzidos a partir de minérios de ferro “contaminados”, em particular no que se refere ao elemento fósforo.⁽²⁻⁷⁾

O fósforo é um contaminante que tem apresentado nas operações de beneficiamento dificuldade de remoção em alguns minérios, principalmente por se encontrar disseminado e intimamente associado às goethitas.⁽³⁻⁵⁾

Diferentes minérios de ferro, devido às suas variadas gênese, possuem propriedades distintas e, em consequência, comportamentos variados nas operações de lavra e beneficiamento, assim como nos processos siderúrgicos, principalmente nos reatores de redução. Quando na forma de aglomerados, têm se mostrado dependentes essencialmente dos tipos de *sinter feed* / *pellet feed*, da natureza dos fundentes, da granulometria dos seus constituintes, entre outros fatores.

No caso particular das pelotas para Alto Forno e Redução Direta, a presença do fósforo é sempre indesejável, tendo em vista sua inevitável migração para o gusa e o DRI durante a redução do óxido de ferro. Assim, restrições sobre seus teores nas pelotas para AF e RD é sempre motivo de atenção por parte das usinas integradas e semi-integradas.⁽³⁻⁶⁾ No caso particular das pelotas RD, foco do presente trabalho, a restrição tem sido de cerca de 0,04%. Considerando que alguns concentrados possuem teores de fósforo mais elevados que isto, um programa de pesquisa foi então definido de forma a viabilizar seu uso na fabricação de pelotas RD, sem que isso acarretasse prejuízo para o uso do DRI na operação de refino realizada no Forno Elétrico à Arco-FEA.

Neste trabalho são apresentados os resultados obtidos na primeira etapa deste programa de pesquisa, ou seja, os relativos à definição dos níveis de cristalinidade das escórias formadas nas pelotas RD, em função das condições impostas pelo ciclo térmico de pelotização, e sobre sua posterior interação com o elemento fósforo. Para isso foram formuladas e produzidas amostras de escória sintética com composição similar à da escória de pelota RD comercial, utilizando na sua elaboração substâncias puras. Para mensurar e acompanhar a liberação do fósforo da estrutura do óxido de ferro foi aplicado e testado um método analítico especificamente desenvolvido para este fim, apresentando alta seletividade em relação à fase oxidada contendo fósforo.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Equipamentos

Na realização deste trabalho os principais equipamentos utilizados foram:

- Forno elétrico de mufla marca Combustol, temperatura (máx de 1500°C), com atmosfera e temperatura controladas (Figura 1);
- Cadinhos de platina e de aço inox;
- Disco piloto para pelotização (Figura 2);
- *Pot-grate*, para simulação do ciclo térmico industrial da pelotização de finos de minérios de ferro (Figura 3 - esquema do processo);
- Equipamento de Difração de Raios-X.



Figura 1. Forno elétrico de mufla.



Figura 2. Disco piloto para produção de pelotas cruas.

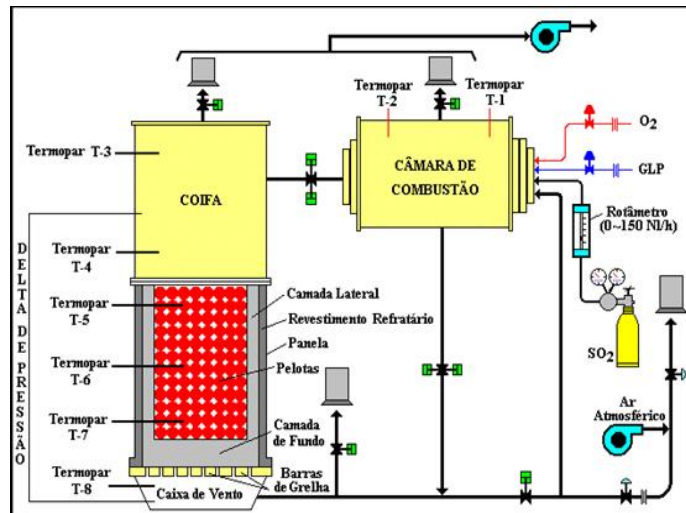


Figura 3. "Pot-grate": esquema do processo de endurecimento de pelotas.

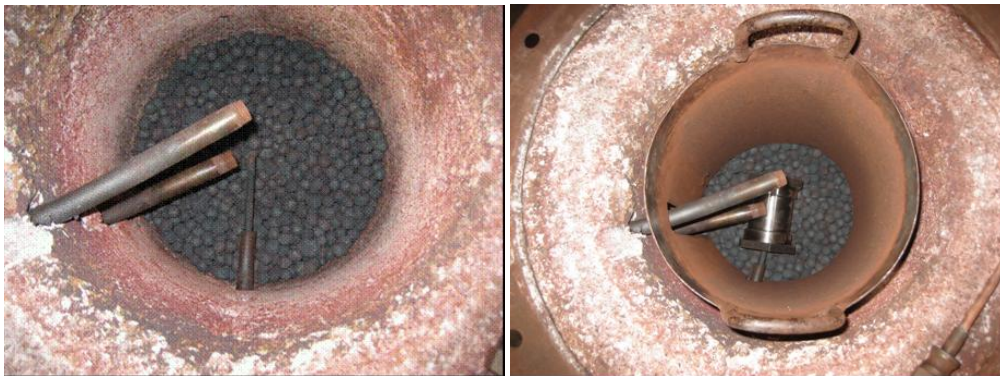


Figura 4. Posicionamento do termopar e do cadinho inox no interior do "pot-grate".

2.2 Procedimentos

Para a produção da escória sintética os seguintes procedimentos foram usados:

- os óxidos puros dos elementos Alumínio, Magnésio, Ferro e Cálcio e a substância Fosfato de Cálcio dibásico (CaHPO_4), utilizada como fonte de fósforo, foram adquiridos com pureza analítica (pa), exceto a sílica, que foi produzida a partir de uma areia previamente lavada e purificada em soluções ácidas, seguindo procedimentos específicos;
- realizada a mistura dos constituintes, as mesmas foram submetidas a um ciclo térmico similar ao da produção industrial de pelotas RD (temperatura: 1325-1335°C; tempo: 6 - 7 min), operações realizadas em *pot grate*. Para tanto, as escórias sintéticas foram previamente colocadas em cadinhos de aço inox, os quais, após posicionados na zona intermediária do *pot grate* (Figura 4), foram submetidos aos ciclos térmicos pré-estabelecidos. Como as escórias e as gangas das pelotas sintéticas deveriam apresentar composições similares às de uma pelota RD comercial, suas preparações seguiram rigorosamente as formulações correspondentes (Tabelas 1 a 3).

Tabela 1. Composição da pelota RD comercial

SUBSTÂNCIAS (%)		
Fe_T	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	Escória
67,9	97,4	2,6

Tabela 2. Composição da escória da pelota RD comercial

SUBSTÂNCIAS (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
47,6	17,1	30,6	3,4	1,5

Tabela 3. Composição da escória sintética

SUBSTÂNCIAS (%)				
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P
48,0	19,7	27,1	3,7	1,5

- com o objetivo de conhecer o efeito da velocidade de resfriamento sobre o nível de cristalinidade das escórias sintéticas, as misturas correspondentes foram também submetidas a um tratamento de aquecimento em forno de mufla (1330°C), adicionalmente aos testes conduzidos no *pot grate*, utilizando tempos que variaram entre 40 e 120 min. Finalizada a operação de aquecimento, as amostras (15g) foram submetidas à resfriamentos diferenciados dentro e fora do forno, sendo que neste último caso em duas condições distintas, sem e com resfriamento sob ventilação forçada; e
- para a realização posterior dos exames por Difração de R-X e análise química, as amostras foram moídas até granulometrias abaixo de 400 mesh.

3 RESULTADOS

A fim de submeter as escórias sintéticas às mesmas condições térmicas a que ficaram submetidas as pelotas comerciais RD durante seu processo de fabricação, os ciclos térmicos ilustrados na Figura 5 foram programados para os testes no *pot grate*.

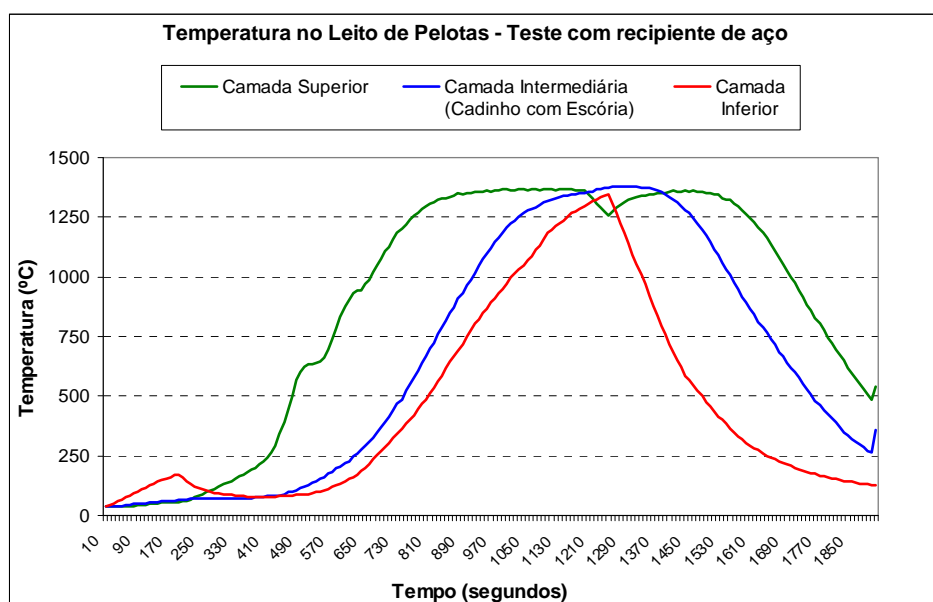


Figura 5. Perfil térmico no “pot grate” para o tratamento das escórias sintéticas.

Novamente de acordo com a Figura 5, as escórias sintéticas ficaram cerca de 6,1 min submetidas à etapa de queima (camada intermediária), o que garantiu a

reprodução do intervalo correspondente ao do processo industrial típico (6 - 7 min). Em seguida, as misturas correspondentes às escórias sintéticas produziram três amostras para cada tempo de teste (40 e 120 min), na temperatura de 1330°C., Estas amostras corresponderam às tres condições de resfriamento, vis-à-vis, dentro do forno (20 horas); fora do forno (20 min) e fora do forno, sob ventilação forçada (6 min).

Após moagem, os materiais gerados nos testes anteriores foram submetidos à Difração de R-X. Os difratogramas das Figuras 7 a 13 mostram, primeiramente, a confirmação das estruturas cristalinas dos constituintes puros, empregados na elaboração das misturas (Figura 6) e, posteriormente, a constatação de que apenas na condição de resfriamento lento (dentro do forno), as escórias sintéticas mostraram-se plenamente cristalinas. Nas outras duas condições de resfriamento, fora do forno sem e com ventilação forçada, as escórias sintéticas apresentaram-se essencialmente amorfas, o mesmo ocorrendo quando ensaiadas no *pot grate*.

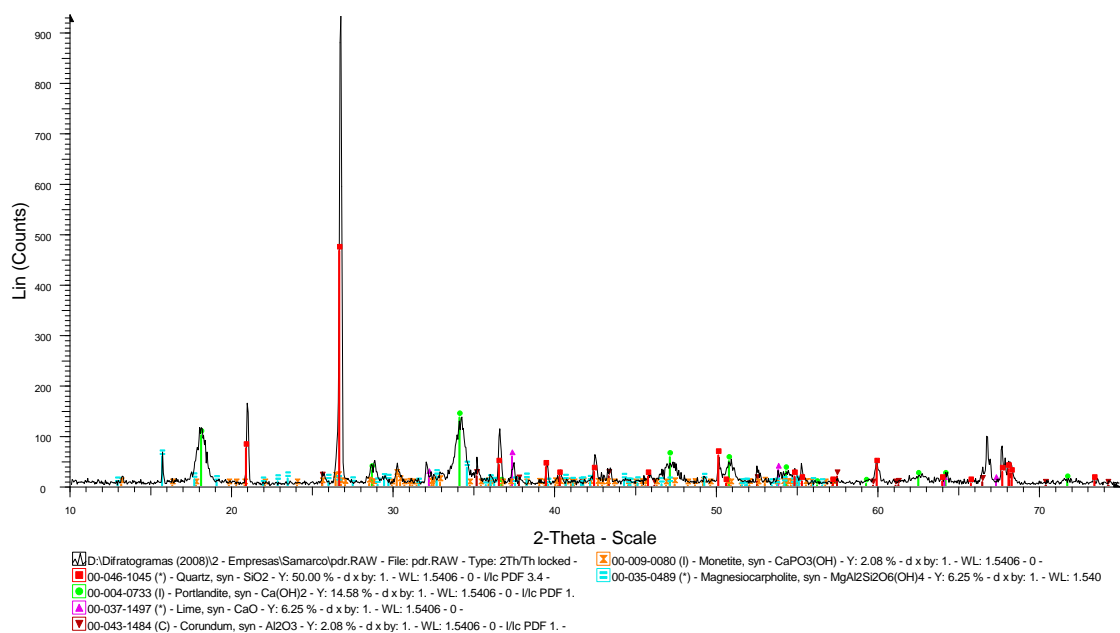


Figura 6. Difratograma da mistura para produção da escória sintética.

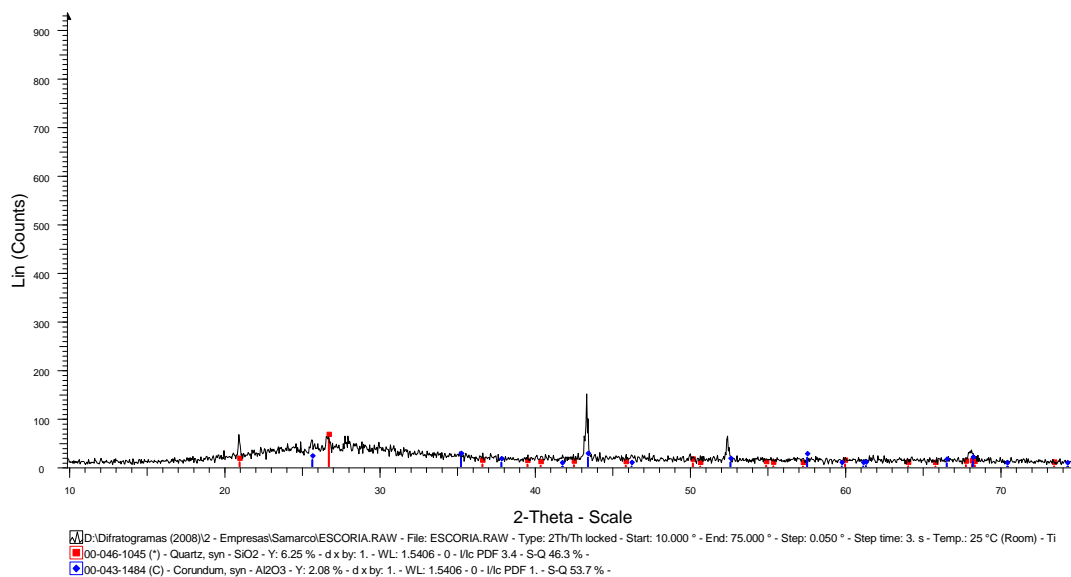
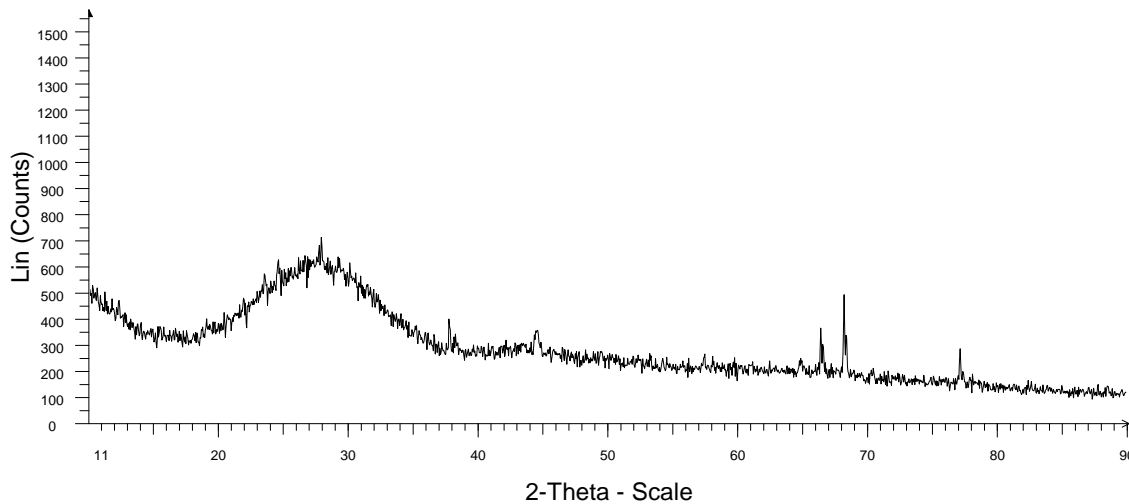
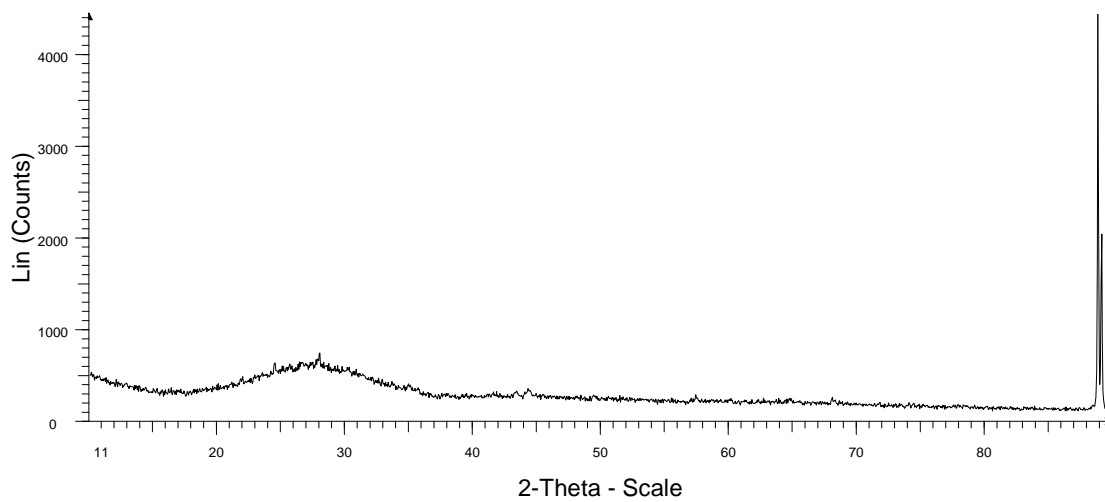


Figura 7. Difratograma da escória sintética formada no "pot grate".



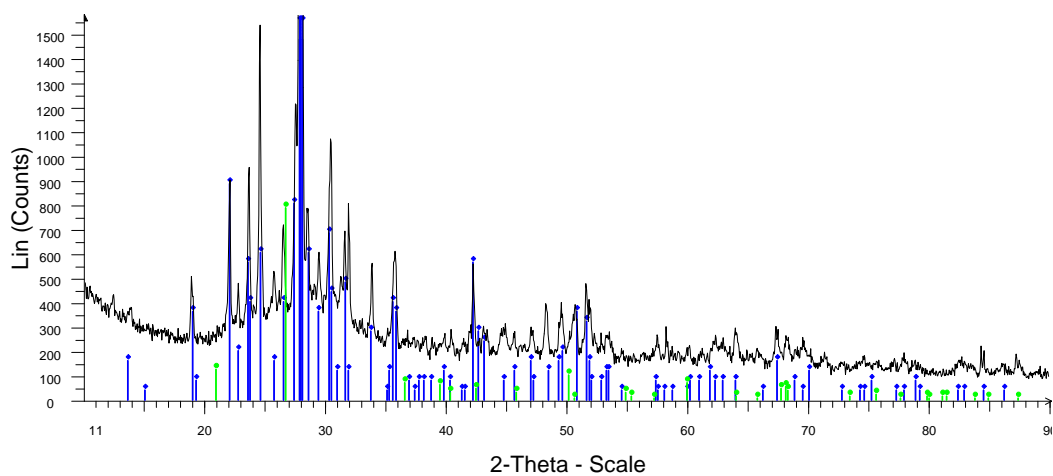
File: Am1.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.025 ° - End: 89.975 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta:

Figura 8. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (40min); resfriamento fora do forno, sem ventilação (20 min).



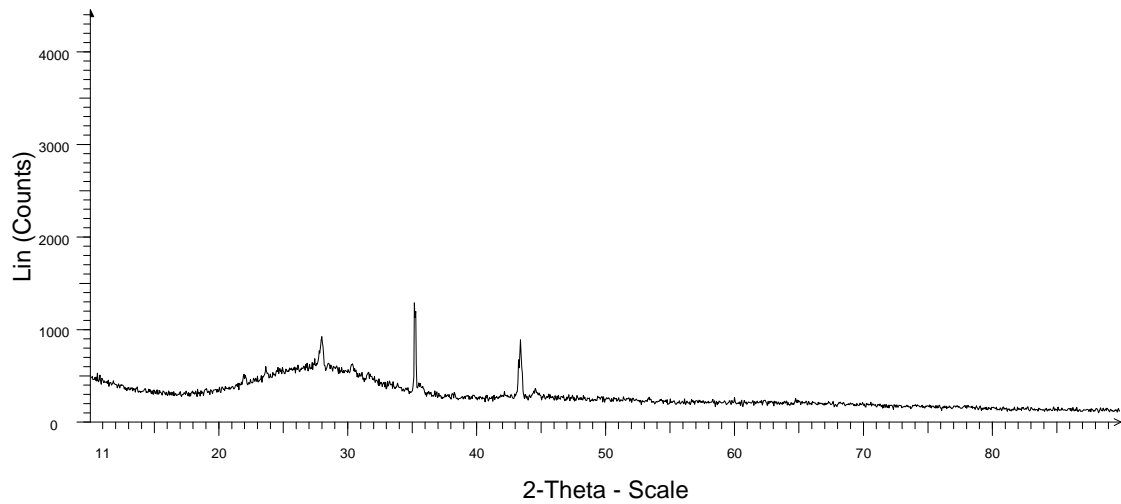
File: AM7.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.025 ° - End: 89.975 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta:

Figura 9. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (40min), resfriamento fora do forno, com ventilação forçada (6 min).



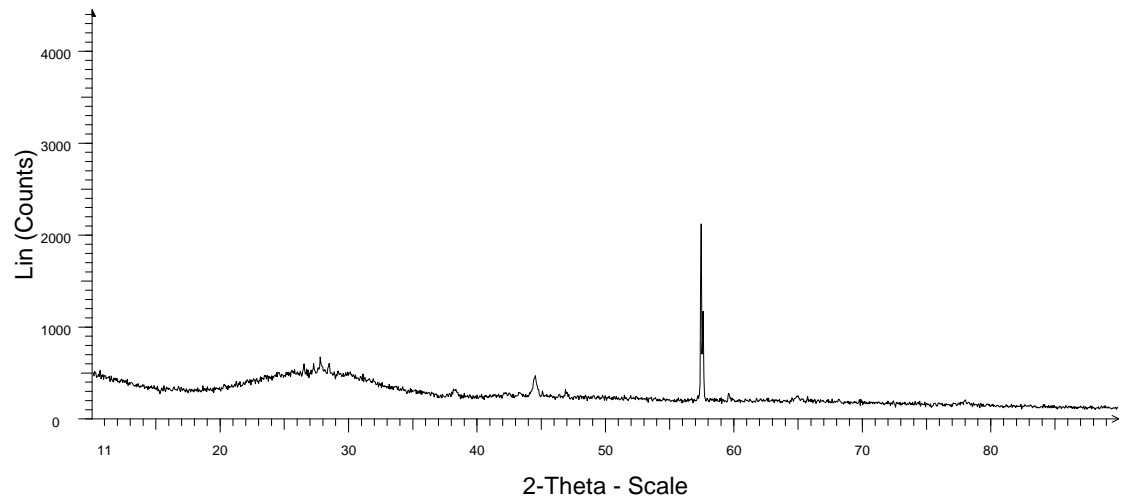
File: Am2.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.025 ° - End: 89.975 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta:
 00-041-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl₂Si₂O₈ - Y: 91.09 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - I/Ic PDF 0.4 - S-Q 97.7 % -
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 17.79 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - I/Ic PDF 3.4 - S-Q 2.3 % -

Figura 10. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (40min) resfriamento dentro do forno (20 h).



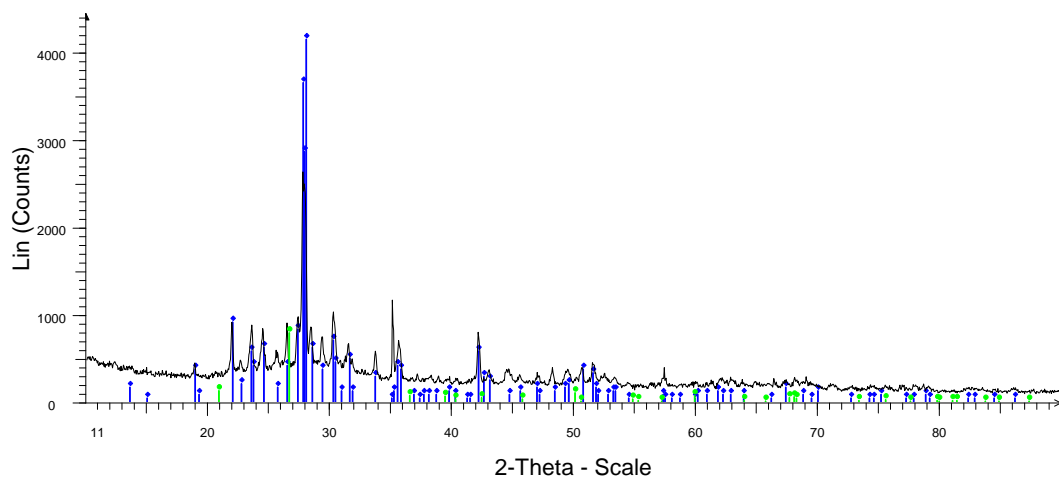
File: Am5.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.025 ° - End: 89.975 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta:

Figura 11. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120min), resfriamento fora do forno, sem ventilação (20 min).



File: Am9.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.025 ° - End: 89.975 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta:

Figura 12. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120min), resfriamento fora do forno, com ventilação forçada (6 min).



File: AM6.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.025 ° - End: 89.975 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta:
 00-041-1486 (*) - Anorthite, ordered - CaAl₂Si₂O₈ - Y: 93.60 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - I/Ic PDF 0.4 - S-Q 97.8 % -
 00-046-1045 (*) - Quartz, syn - SiO₂ - Y: 17.79 % - d x by: 1. - WL: 1.54056 - 0 - I/Ic PDF 3.4 - S-Q 2.2 % -

Figura 13. Difratoograma da escória sintética formada no forno de mufla (120min); resfriamento dentro do forno (20 h).

Considerando que na etapa de resfriamento do processo industrial as pelotas ficam submetidas a um tempo médio típico de cerca de 11 min, pode-se concluir que as escórias das pelotas RD deverão apresentar estruturas e comportamentos análogos à da escória sintética.

Finalmente, para verificar a eficiência da seletividade do método de análise química do P, em função da natureza estrutural (amorfas ou cristalinas) das escórias, o Tabela 4 apresenta os resultados obtidos, considerando cada situação de resfriamento a que as escórias sintéticas se submeteram.

Tabela 4. Análise do fósforo nas escórias sintéticas

FÓSFORO %				
# Amostra	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	Escória (%P)	Resíduo (%P)	Eficiência
1	40min, resfriamento fora do forno.	1,270	0,153	96,314
2	40min, resfriamento fora do forno com ventilação.	1,290	0,101	98,418
3	40min, resfriamento dentro do forno.	1,280	0,302	85,749
4	120min, resfriamento fora do forno.	1,270	0,070	99,228
5	120min, resfriamento fora do forno com ventilação.	1,300	0,010	99,985
6	120min, resfriamento dentro do forno.	1,310	0,376	78,416

Com base nos resultados acima, ficou evidente uma maior eficiência do método analítico quando aplicado às escórias amorfas. Assim, foi possível concluir estar o mesmo em condições de ser utilizado para as pelotas RD, o que significou, em última análise, estar habilitado para monitorar o fósforo em suas fases oxídicas escorificadas, tema central das próximas etapas deste projeto investigativo.

4 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir:

- Na condição de ciclo térmico simulando uma operação industrial típica de fabricação de pelotas RD comerciais, realizada em *pot grate*, foram produzidas escórias sintéticas com estruturas amorfas;
- Resfriamentos a partir da temperatura de 1330°C, com durações entre 6 e 20 minutos, produziram escórias sintéticas com estruturas amorfas. Em condições de resfriamento mais lento, realizados num período de 20 h, as escórias sintéticas apresentaram estruturas cristalinas;
- Considerando que as condições típicas de resfriamento no processo industrial de pelletização para fabricação de pelotas RD, apresenta duração média em torno de 11 minutos, concluiu-se pela similaridade entre as fases escórias sintética e das pelotas RD comerciais; e
- O teste especificamente desenvolvido para análise do elemento fósforo em fases oxídicas escorificadas, mostrou-se mais eficiente e seletivo quando utilizado em escórias amorfas. Com isso ficou viabilizado seu emprego nas fases seguintes do presente projeto de pesquisa,

REFERÊNCIAS

- 1 CURI, A. Estudos para Redução do Teor de Fósforo em Minérios de Ferro. Belo Horizonte: UFMG, 1991, 111p. Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Escola de Engenharia da UFMG.
- 2 LEE, M.; TROTTER, D.; MAZZEI, O. e FRUEHAN, R. Processing High Phosphorus HBI in Steelmaking. Ironmaking Conference Proceedings, 1997, p 571-573.
- 3 ARAUJO, A. Estudos do Fósforo no Minério de Ferro da Mina de Alegria, Fundação Cristiano Ottoni, Jul 1998.
- 4 COUTO, M. L. F. Caracterização de Alumínio e Fósforo em Minério de Ferro. Ouro Preto, 2009, 102p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto.
- 5 FALERO, E. Comportamento do Fósforo em escórias sintéticas e no pellet feed para redução direta. Rio de Janeiro: 2011, 52, 55p Dissertação de Mestrado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) PUC-RIO.
- 6 D'Abreu, J. Kinetic of DRI Carburization in Shaft Furnaces. 6th Internacional Congress on the Science and Technology of Ironmaking, out. 2012. Rio de Janeiro: ABM, 2012.
- 7 OTAVIANO, M., Auto-Fluxagem do Fósforo em Pelotas de Redução Direta: Rio de Janeiro: 2012, 44, 45, 124p. Tese de Doutorado (Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos) PUC-RIO. Publicação ainda sob sigilo.